

# 证 明

11 NOV 2004

本证明之附件是向本局提交的下列专利申请副本

申 请 日: 2003.10.10

REC'D 06 DEC 2004

申 请 号: 2003101004957

WIPO PCT

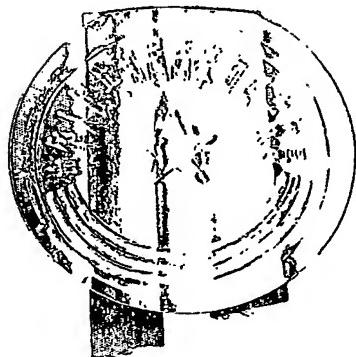
申 请 类 别: 发明

发明创造名称: 一种含高浓度硫化氢的合成气一步法制甲硫醇的催化剂

申 请 人: 厦门大学

发明人或设计人: 杨意泉、王琪、林仁存、张鸿斌、袁友珠、方维平、郑泉兴、戴深峻、严兴国

PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



中华人民共和国  
国家知识产权局局长

王景川

2004 年 10 月 11 日

# 权 利 要 求 书

1. 一种含高浓度硫化氢的合成气一步法制甲硫醇的催化剂，催化剂由活性组分、活性促进剂和载体组成，其特征在于所说的活性组分是 Mo-O-K 基复合物，其前驱体为钼酸钾（活性组分以  $K_2MoO_4$  计量）或钼酸铵加钾盐或氧化钼加钾盐（活性组分以  $MoO_3$  和  $K_2O$  计量）；活性促进剂是一种选自过渡金属或镧系稀土元素的氧化物，计量以  $MO_x$  表示，载体选自二氧化硅或氧化钛；活性组分以  $K_2MoO_4$  计量的，催化剂组成重量比为  $K_2MoO_4/MO_x/\text{载体} = (0.01\sim 0.80) / (0.001\sim 0.01) / 1$ ，活性组分以  $MoO_3$  和  $K_2O$  计量的，催化剂组成重量比为  $MoO_3/K_2O/MO_x/\text{载体} = (0.10\sim 0.50) / (0.10\sim 0.30) / (0.01\sim 0.10) / 1$ 。

2. 如权利要求 1 所述的一种含高浓度硫化氢的合成气一步法制甲硫醇的催化剂，其特征在于所说的过渡金属或镧系稀土元素的氧化物为铁，锰，钴，镍，镧或铈的氧化物。

3. 如权利要求 1 所述的一种含高浓度硫化氢的合成气一步法制甲硫醇的催化剂，其特征在于活性组分以  $K_2MoO_4$  计量的，催化剂组成重量比为  $K_2MoO_4/MO_x/\text{载体} = (0.10\sim 0.60) / (0.01\sim 0.06) / 1$ 。

4. 如权利要求 1 所述的一种含高浓度硫化氢的合成气一步法制甲硫醇的催化剂，其特征在于活性组分以  $MoO_3$  和  $K_2O$  计量，则催化剂组成的重量比为  $MoO_3/K_2O/MO_x/\text{载体} = (0.10\sim 0.30) / (0.10\sim 0.25) / (0.01\sim 0.06) / 1$ 。

5. 一种含高浓度硫化氢的合成气一步法制甲硫醇的催化剂的制备方法，其特征在于其步骤如下：

1) 称取计量的选定的过渡金属或镧系稀土元素的硝酸盐，用蒸馏水溶解成溶液，浸渍于计量的选定的载体 3~5 h，然后在 100~130 °C 烘干 1~3 h 备用；

2) 称取计量的选定的活性组分前驱物  $K_2MoO_4$  或  $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$  加钾盐或  $MoO_3$  加钾盐，用蒸馏水溶解后浸渍于由步骤（1）修饰的载体上 7~9 h，于 100~130 °C 烘干，400~500 °C 焙烧 2~4 h。

6. 如权利要求 5 所述的一种含高浓度硫化氢的合成气一步法制甲硫醇的催化剂的制备方法，其特征在于活性组分为以  $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$  和钾盐为前驱体的，催化剂制作方法步骤 2 采用多步浸渍法，即先用蒸馏水把计量的钾盐溶解，浸渍于经金属氧化物修饰的载体上 1~3 h，100~130 °C 烘干，然后用蒸馏水溶解计量的  $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ ，再浸渍于用钾盐修饰的载体 7~9 h，100~130 °C 烘干，400~500 °C 焙烧 2~4 h。

# 说 明 书

## 一种含高浓度硫化氢的合成气一步法制甲硫醇的催化剂

### (1) 技术领域

本发明涉及一种用于由含高浓度  $H_2S$  的合成气 ( $CO+H_2$ ) 为原料，一步法合成甲硫醇 ( $CH_3SH$ ) 的负载型催化剂及其制备方法。

### (2) 背景技术

甲硫醇是合成蛋氨酸、医药和农药的重要化工原料，其传统制造方法是由硫氢化钾和卤代甲烷作用而成的。随后陆续开发其它的合成路线，例如美国专利 US appl. 856,232，公开了一种用硫化氢与甲醇或乙醚反应制甲硫醇的方法；法国专利 FR appl. 93,112,491 公开了一种以过渡金属为催化剂，甲硫醚加氢制甲硫醇的方法；欧洲专利 EP 167, 354 公开了一种以氧化钛作载体，氧化镍或氧化钼为活性组分，用硫化氢和一氧化碳为原料制造甲硫醇的方法。中国专利 ZL 98118186.4 和 ZL 98118187.2 公开了一种由含高浓度  $H_2S$  的合成气制造甲硫醇的催化剂，活性组分 Mo-S-K 基由前驱物  $K_2MoS_4$  或  $(NH_4)_2MoS_4$  加钾盐转化而来，此催化剂的甲硫醇的时空得率较低 ( $0.08\sim0.19 \text{ g} \cdot h^{-1} \cdot ml^{-1}_{cat}$ )，同时，前驱物的制作难度大，且负载溶剂不能选用水溶液，必须用 DMF，催化剂制作成本高。

### (3) 发明内容

本发明的目的在于提供一种原料廉价、制作简便，且甲硫醇的时空得率高，具有较高活性和选择性的用于以含高浓度硫化氢的合成气为原料、一步法合成甲硫醇的催化剂。

本发明的催化剂由活性组分、活性促进剂和载体组成。活性组分是 Mo-O-K 基复合物，其前驱体为钼酸钾（活性组分以  $K_2MoO_4$  计量）或钼酸铵 [ $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ ] 加钾盐或氧化钼 ( $MoO_3$ ) 加钾盐（活性组分以  $MoO_3$  和  $K_2O$  计量）；活性促进剂是一种选自过渡金属或镧系稀土元素的氧化物，特别是铁 (Fe)，锰 (Mn)，钴 (Co)，镍 (Ni)，镧 (La) 或铈 (Ce) 的氧化物，计量以  $MO_x$  表示，载体选自二氧化硅 ( $SiO_2$ ) 或氧化钛 ( $TiO_2$ )；活性组分以  $K_2MoO_4$  的氧化物，计量以  $MO_x$  表示，载体选自二氧化硅 ( $SiO_2$ ) 或氧化钛 ( $TiO_2$ )；活性组分以  $K_2MoO_4$ /载体等于  $(0.01\sim0.80)/(0.001\sim0.01)/1$ ，最好是  $(0.10\sim0.60)/(0.01\sim0.06)/1$ ；若活性组分以  $MoO_3$  和  $K_2O$  计量，则催化剂组成的是  $MoO_3/K_2O/MO_x/\text{载体}=(0.10\sim0.50)/(0.10\sim0.30)/(0.01\sim0.10)/1$ ，最好是  $(0.10\sim0.30)/(0.10\sim0.25)/(0.01\sim0.06)/1$ 。

催化剂的制备方法如下：

- 1) 称取计量的选定的过渡金属或镧系稀土元素的硝酸盐，用蒸馏水溶解成溶液，浸渍于计量的选定的载体  $3\sim5 \text{ h}$ ，然后在  $100\sim130^\circ\text{C}$  烘干  $1\sim3 \text{ h}$  备用；
- 2) 称取计量的选定的活性组分前驱物 ( $K_2MoO_4$  或  $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$  加钾盐或  $MoO_3$  加

钼盐), 用蒸馏水溶解后浸渍于由步骤(1)修饰的载体上 7~9 h, 于 100~130 °C 烘干, 400~500 °C 煅烧 2~4 h。

活性组分为以  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  和钾盐为前驱体的也可采用多步浸渍法, 即先用蒸馏水把计量的钾盐溶解, 浸渍于经金属氧化物修饰的载体上 1~3 h, 100~130 °C 烘干, 然后用蒸馏水溶解计量的  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ , 再浸渍于用钾盐修饰的载体 7~9 h, 100~130 °C 烘干, 400~500 °C 煅烧 2~4 h。

催化剂的活性评价是在固定床流动反应系统上进行的, 原料气组成为(体积比)  $\text{CO}/\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}=1/2/(0.1\sim 1)$ , 反应温度 220~350 °C, 压力 0.1~2.0 MPa, 空速  $(2\sim 5)\times 10^3 \text{ h}^{-1}$ , 催化剂预先在 300~350 °C 用  $\text{H}_2$  还原 8 h, 然后通入原料气和产物组成用气相色谱分析。催化剂预先在 300~350 °C 用  $\text{H}_2$  还原 8 h, 然后通入原料气 8 h 后对产物组成进行测定。

众所周知, 催化剂的性质和性能由其制作原料和制作方法(包括制作工艺条件)所确定。当催化剂含有某一元素, 例如 Mo 时, 原则上可选用一切含有 Mo 元素的单质或化合物作为原料之一制作此催化剂。但是不同的原料势必引入不同的其他基团或原子, 如选用  $\text{MoO}_3$ , 则引入 O 原子, 选用钼酸铵则引入 O 原子和  $\text{NH}_4^+$  基团。这些引入的其他基团将影响催化剂制作过程中所发生的物理变化和化学变化, 从而最终造成催化剂性质和性能的差别。本发明通过选择合适的含 Mo 和含 K 原料, 制备出具有高的活性和选择性的催化剂, 在本发明的评价条件下, 甲硫醇的时空产率为  $0.27\sim 0.33 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{ml}^{-1}_{\text{cat}}$ , 选择性高达 92.7%~98.6%。且所选原料廉价易得, 制作工艺简便。

#### (4) 具体实施方式

下面通过实施例进一步说明本发明。

实施例 1. 称取 0.725 g  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  并溶解在 20 ml 蒸馏水中, 配成硝酸铁溶液, 用 10.0 g  $\text{SiO}_2$  (80~100 目) 浸渍 4 h, 在 110 °C 烘干 2 h, 再在马弗炉内 500 °C 煅烧 4 h, 冷却 10.0 g  $\text{SiO}_2$  上 3 h, 110 °C 烘干 2 h, 500 °C 煅烧 4 h, 如此制作的催化剂的重量组成为  $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=0.5/0.03/1$ , 活性评价结果见表 1。

实施例 2. 把实施例 1 中的载体换成  $\text{TiO}_2$ , 其余作法同实施例 1, 所得催化剂的组成和评价结果见表 1。

实施例 3. 量取 50% 重的  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  溶液 0.58 ml, 加蒸馏水 20 ml 配成硝酸锰溶液, 其余作法同实施例 1, 如此制作的催化剂的组成重量比为  $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{MnO}_2/\text{SiO}_2=0.5/0.025/1$ , 活性评价结果见表 1。

实施例 4~7. 把实施例 1 中的 “0.725 g  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ” 分别改换成 1.16 g  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 1.16 g  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.67 g  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 、0.66 g  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 其余制作

同实施例 1, 所得催化剂的组成和活性评价结果见表 1。

表 1 实施例 1-7 的催化剂的组成和活性评价结果\*

实施例	催化剂组成 (W) (活性组份 Mo-O-K 以 $K_2MoO_4$ 计)	$CH_3SH$ 选择性 (%)	$CH_3SH$ 的时空产率 ( $g \cdot h^{-1} \cdot ml^{-1} \text{cat}$ )
1	$K_2MoO_4/Fe_2O_3/SiO_2=0.5/0.03/1$	98.6	0.33
2	$K_2MoO_4/MnO_2/SiO_2=0.5/0.03/1$	98.5	0.32
3	$K_2MoO_4/MnO_2/TiO_2=0.5/0.05/1$	92.7	0.29
4	$K_2MoO_4/NiO/SiO_2=0.5/0.03/1$	94.8	0.31
5	$K_2MoO_4/CoO/SiO_2=0.5/0.03/1$	98.6	0.32
6	$K_2MoO_4/La_2O_3/SiO_2=0.5/0.03/1$	98.6	0.32
7	$K_2MoO_4/CeO_2/SiO_2=0.5/0.03/1$	97.6	0.31

\*评价条件: 高硫合成气组成体积比为  $CO/H_2/H_2S=1/2/1$ , 反应温度  $295^{\circ}C$ , 压力  $0.2 \text{ MPa}$ , 空速  $3 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$ 。

实施例 8. 称取  $0.725 \text{ g } Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  并溶解在  $20 \text{ ml}$  蒸馏水中, 配成硝酸铁水溶液, 用  $10.0 \text{ g } SiO_2$  (40~60 目) 浸渍  $4 \text{ h}$ , 在  $110^{\circ}C$  烘干  $2 \text{ h}$ , 然后在马弗炉  $550^{\circ}C$  下煅烧  $4 \text{ h}$  备用; 称取  $K_2CO_3 2.67 \text{ g}$  溶解于  $20 \text{ ml}$  的蒸馏水中, 再浸渍于上述经铁修饰的  $SiO_2$  载体  $4 \text{ h}$ ,  $110^{\circ}C$  烘干备用, 称取  $3.60 \text{ g } (NH_4)_6Mo_7O_{24}$  溶解于  $25 \text{ ml}$  蒸馏水中, 再浸渍于经  $K_2CO_3$  修饰  $Fe_2O_3/SiO_2$  载体上  $8 \text{ h}$ ,  $110^{\circ}C$  烘干,  $550^{\circ}C$  下煅烧  $2 \text{ h}$ 。所制作催化剂组成和活性评价结果见表 2。

实施例 9. 把实施例 8 的  $2.67 \text{ g } K_2CO_3$  改为  $1.8 \text{ g } KOH$ , 其它制作方法同实施例 8, 所制作的催化剂组成和活性评价结果见表 2。

实施例 10. 把实施例 9 中的  $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$  改为  $3.0 \text{ g } MoO_3$ , 其它制作方法同实施例 8, 所制作的催化剂组成和活性评价结果见表 2。

表 2 实施例 8~10 的催化剂的组分和活性评价结果\*

实施例	催化剂组成 (W) (活性组份 Mo-O-K 基以 $MoO_3/K_2O$ 计)	$CH_3SH$ 选择性 (%)	$CH_3SH$ 的时空产率 ( $g \cdot h^{-1} \cdot ml^{-1} \text{cat}$ )
8	$MoO_3/K_2O/Fe_2O_3/SiO_2=0.3/0.15/0.03/1$	98.5	0.31
9	$MoO_3/K_2O/Fe_2O_3/SiO_2=0.3/0.15/0.03/1$	98.6	0.30
10	$MoO_3/K_2O/Fe_2O_3/SiO_2=0.3/0.15/0.03/1$	94.1	0.27

\*评价条件:  $CO/H_2/H_2S=1/2/1$ , ( $V$ ),  $0.2 \text{ MPa}$ ,  $3 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$ ,  $295^{\circ}C$ 。